

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 333 628

(A n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 75 36756

(54) Procédé et équipement pour la production de préformes de fibres optiques.

(51) Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). B 29 D 11/00; G 02 B 5/14.

(22) Date de dépôt ..... 1er décembre 1975, à 16 h 7 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — « Listes » n. 26 du 1-7-1977.

(71) Déposant : VERGNON Pierre, PASSARET Michel et REGRENY André, résidant en France.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet René Martinet.

L'objet de la présente invention est de fabriquer des préformes pour fibres optiques en recueillant sur un mandrin des particules non poreuses d'oxydes métalliques et en leur faisant subir un traitement thermique tel que l'on puisse étirer la structure de préforme ainsi fabriquée sous forme d'une fibre optique.

On sait qu'une fibre optique comprend un coeur et une gaine d'indice de réfraction inférieur à celui du coeur. Il est également possible de réaliser un coeur à gradient de composition transverse, c'est-à-dire de faire varier radialement l'indice qui diminue du centre de la fibre vers l'extérieur. La théorie concernant les fibres optiques se trouve dans l'article de F.P. KAPRON "Geometrical optics of parabolic index gradient cylindrical lenses" dans "Journal of the Optical Society of America", Vol. 60, N° 11, pages 1433-1436, Novembre 1970. L'ouvrage de N.S. KAPANY "Fiber optics, Principles and Applications", Academic Press, 1967, permet de comprendre comment se propage la lumière dans ces fibres et d'entrevoir les applications possibles.

Pour qu'une fibre optique soit effectivement utilisable, il faut qu'elle soit compatible avec les sources lumineuses actuellement disponibles, dont la plage de longueurs d'ondes est comprise entre 0,8  $\mu\text{m}$  et 1,06  $\mu\text{m}$  et qu'elle présente une atténuation totale la plus faible possible (quelques dB par km). Un matériau dont l'atténuation minimale se situe vers 1  $\mu\text{m}$  est la silice synthétique  $\text{SiO}_2$  qu'il est possible d'obtenir avec un degré de pureté exceptionnel.

La présente invention se rattache à la préparation des verres à oxydes fondus par hydrolyse à la flamme. Cette technique est déjà connue, notamment dans le cas de verre formé essentiellement de  $\text{SiO}_2$ . Le procédé consiste à faire passer la vapeur d'un composé hydrolysable tel que le tétrachlorure de silicium  $\text{SiCl}_4$  à travers un brûleur ou chalumeau et dans une flamme de gaz combustible afin d'hydrolyser la vapeur et de décomposer le produit d'hydrolyse pour former l'oxyde correspondant. Un tel procédé est décrit dans le brevet des Etats Unis d'Amérique N° 2.272.342. On peut ainsi recueillir l'oxyde formé sous forme de particules.

La présente invention a pour but de préparer, comme matériau de base de fibres optiques, de la silice mélangée à un ou plusieurs oxydes pris dans le groupe consistant en  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , en utilisant pour la préparation de la silice et des oxydes une réaction d'hydrolyse et/ou d'oxydation dans une flamme produite par un chalumeau particulièrement

adapté à cette réaction. On peut ainsi recueillir l'oxyde formé sous forme de particules dont les grains sont d'une dizaine à un millier d'Angströms; cette valeur dépend des propriétés de l'oxyde et de la cinétique de la réaction d'hydrolyse et/ou d'oxydation du  
5 composé de départ (généralement un chlorure).

On connaît, par le brevet français N° 72-38969 du 3 Novembre 1972, un chalumeau à 5 tubulures coaxiales destiné à la préparation d'oxydes métalliques sous la forme de grains. Pour utiliser ce chalumeau, on fait arriver par le tube central un mélange d'oxygène  
10 et des halogénures, oxyhalogénures ou composés organométalliques à partir desquels on désire préparer l'oxyde, par le premier tube intermédiaire un gaz inerte tel que l'azote ou l'hélium permettant de décoller la flamme du bec du chalumeau et d'éviter toute pollution due à celui-ci ainsi que l'obturation du bec par les oxydes formés,  
15 par le second tube intermédiaire le gaz combustible  $H_2$ , CO, hydrocarbures que l'on peut mélanger avec un gaz inerte afin d'en abaisser le pouvoir calorifique, par le troisième tube intermédiaire un gaz inerte et par le tube extérieur l'oxygène seul. L'avantage essentiel de ce chalumeau est de permettre, tout en conservant le principe  
20 d'éloignement de la base de la flamme des tubulures du chalumeau, de diminuer le débit du gaz vecteur des composés de départ qui passe dans le tube central sans diminuer le débit total d'oxygène grâce à la tubulure extérieure. On peut ainsi régler indépendamment le débit des composés de départ, la température de la flamme ainsi que sa longueur.

L'équipement de l'invention comprend un chalumeau du type qui vient d'être rappelé, transformé de façon que le tube central et le premier tube intermédiaire soient coaxiaux et cylindriques et que le deuxième et le troisième tubes intermédiaires et le tube extérieur soient coaxiaux et tronconiques, des moyens d'alimenter le  
30 tube central en comburant chargé de composés métalliques hydrolysables, le premier tube intermédiaire en gaz inerte, le second tube intermédiaire en gaz combustible, le troisième tube intermédiaire en gaz inerte et le tube extérieur en gaz comburant seul, un mandrin en silice pour recueillir les grains d'oxyde, des moyens de régler  
35 le débit des gaz dans les tubes et des moyens d'entraîner en rotation et en translation le mandrin dans la flamme du chalumeau. Le mandrin recouvert de l'oxyde peut servir de préforme pour la fabrication d'une fibre optique.

L'invention va être maintenant décrite en détail en relation  
40 avec les dessins annexés, dans lesquels :

- la Fig. 1 représente le chalumeau à cinq tubulures utilisé dans le procédé et l'équipement de l'invention ;
- la Fig. 2 représente l'équipement de fabrication de préformes pour fibres optiques de l'invention.

5 En se référant à la Fig. 1, le chalumeau comprend un corps de chalumeau 10 dans lequel cinq tubulures internes 1, 2, 3, 4, 5 ont été ménagées. Les tubulures 1 et 2 sont respectivement axiale et coaxiale. Les tubulures 3, 4, 5 sont tronconiques de sorte que les génératrices des troncs de cône se rejoignent en un point situé à  
10 une distance comprise entre 15 et 30 mm au-dessus du plan des orifices de sortie du chalumeau.

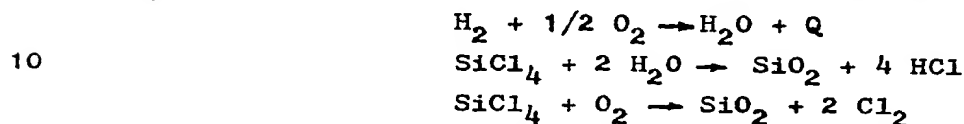
En se référant à la Fig. 2, l'équipement de fabrication de préformes de fibres optiques comprend le chalumeau 10, un ensemble de distribution 20 des gaz  $O_2$ ,  $N_2$ , He et  $H_2$  formé de quatre réservoirs  
15 201 à 204 et de sept débitmètres 211 à 217, un injecteur de composés hydrolysables 30, un porte-mandrin 40 à mouvements de rotation et de translation et un extracteur de gaz 50.

L'oxygène provenant du débitmètre 211 passe à travers une spirale de verre 301 placée dans un four 302 muni d'un ensemble de régulation de  
20 température 303. A la sortie de cette spirale de verre sont disposés des injecteurs 304, 305, 306 par lesquels sont introduits les liquides (par exemple  $SiCl_4$ ,  $BCl_3$ ,  $GeCl_4$ ) provenant des seringues en PTFE 307, 308, 309 dont les débits sont programmés grâce aux commandes 310, 311, 312.

Trois cas peuvent se présenter :

- 25 a) Les liquides à injecter ont un point d'ébullition relativement bas ( $< 200^\circ C$ ); c'est le cas notamment de  $SiCl_4$ ,  $BCl_3$ ,  $GeCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $POCl_3$ ,  $SnCl_4$ . Dans ce cas, le four 302 est réglé à une température nettement supérieure au point d'ébullition du composé le moins volatil,  $200^\circ C$  dans le cas de l'utilisation des trois premiers chlorures cités.
- 30 Ainsi, les chlorures sont entraînés sous forme gazeuse par le gaz vecteur oxygène  $O_2$  sans risque de condensation. La spirale doit avoir une longueur suffisante pour que les gaz aient le temps de se réchauffer et d'être suffisamment chauds à la sortie.
- b) Le liquide a un point d'ébullition élevé ou se décompose; c'est le cas, par exemple, du butylate secondaire d'aluminium  $(CH_3-CH_2-C(CH_3)_2-OH)_3Al$  qui  
35 est pulvérisé sous forme de fines gouttelettes liquides à l'entrée du chalumeau; l'aérosol de butylate est entraîné par le gaz vecteur chargé de chlorure de silicium et oxydé avec ce dernier dans la flamme.
- c) Le composé de départ est solide; on doit alors le sublimer à  
40 l'aide d'un four classique sous balayage d'oxygène ou de gaz inerte.

L'oxygène ainsi chargé des composés à oxyder est introduit dans la tubulure centrale 1. Dans la canalisation adjacente 2, on envoie un courant de gaz inerte, par exemple  $N_2$ , permettant de décoller la flamme en empêchant le mélange immédiat de l'oxygène avec l'hydrogène introduit par la tubulure 3; par le tube 4 arrive de l'azote ou de l'hélium. L'oxygène arrive par la tubulure 5, ce qui permet de régler à volonté la température et la géométrie de la flamme. Par exemple, pour  $SiCl_4$ , les réactions chimiques rencontrées sont du type :



A une distance réglable du dard de la flamme, entre 5 et 25 cm, on dispose un mandrin 43 en silice, graphite, verre ou céramique pour collecter les oxydes formés dans la flamme. Ce mandrin est animé, à l'aide de dispositifs d'entraînement 41 et 42, d'un mouvement de rotation à une vitesse de quelques tours à quelques dizaines de tours par minute et d'un mouvement de translation le long de son axe, à une vitesse de 200 à 600 mm par minute. Les oxydes sont ainsi déposés sur une longueur d'environ 150 mm. On récupère ainsi, après environ 2 heures d'expérience, un cylindre composite dont la partie extérieure est constituée de grains d'oxydes juxtaposés, ce qui offre une porosité assez importante. Le cylindre a alors un diamètre d'environ 30 à 50 mm.

Au-dessus de la flamme du chalumeau et du mandrin, un extracteur 50 permet d'éliminer certains des produits de la réaction tels que  $HCl$ ,  $H_2O$ , etc.

On remplace alors l'azote par l'hélium et on augmente la température de la flamme. Il est alors possible de procéder à la vitrification de la préforme qui, à la fin de l'opération se présente sous forme d'un cylindre transparent et non poreux d'environ 21 mm à 36 mm de diamètre.

L'ensemble ainsi décrit est protégé de toute pollution extérieure à l'aide du dispositif du type hotte à flux laminaire 51.

#### Exemple 1

On veut obtenir un guide d'onde optique avec un cœur de silice et une gaine faite du couple  $SiO_2 + B_2O_3$ .

On part d'un mandrin de silice synthétique ultra-pure, fabriquée dans un chalumeau à plasma inductif, d'environ 13 mm de diamètre et de 350 mm de long. On fait le dépôt de  $SiO_2 + B_2O_3$  (25 % en mole) sur une longueur de 150 mm. Pour cela, on injecte simultanément du

BCl<sub>3</sub> (1,9 cm<sup>3</sup>/mn) et de SiCl<sub>4</sub> (4 cm<sup>3</sup>/mn) et ceci pendant 110 minutes. La vitesse de translation du mandrin est de 400 mm/mn et sa vitesse de rotation de 50 tours/mn. Le four de préchauffage est réglé à 200°C. Le débit d'oxygène vecteur par l'orifice 1 est de 1 l/mn, celui d'azote suivant 2 de 1 l/mn, celui d'hydrogène suivant 3 de 4,5 l/mn, celui d'azote suivant 3 de 6 l/mn, celui d'azote suivant 4 de 1 l/mn et celui d'oxygène suivant 5 de 5 l/mn.

Dans les 10 dernières minutes, on n'introduit plus BCl<sub>3</sub> de façon à avoir une couche protectrice de silice à l'extérieur. Au bout de 2 heures, on obtient un cylindre composé d'un coeur en silice et d'un dépôt poreux de SiO<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'environ 37 mm de diamètre. Après avoir remplacé l'azote par de l'hélium, on règle la flamme à une température plus élevée de façon à vitrifier l'ensemble pour former un cylindre compact, non poreux et transparent de 150 mm de long, 25,8 mm de diamètre et d'un poids de 210 grammes. Cette préforme est alors étirée avec un équipement classique pour donner une fibre optique ayant un diamètre extérieur de 100 μm, un diamètre de coeur de 50 μm, une longueur de 10 km et une ouverture numérique  $\sqrt{n_1^2 - n_2^2} = 0,17$ , n<sub>1</sub> étant l'indice du coeur, n<sub>2</sub> l'indice de la gaine.

#### Exemple 2

On veut obtenir une préforme de fibre optique avec un coeur de silice dopée au germanium et une gaine en silice.

On part d'un mandrin de silice de 5 mm de diamètre et de 250 mm de long. On fait le dépôt de SiO<sub>2</sub> + GeO<sub>2</sub> (10 % en mole) sur une longueur de 150 mm. Pour cela, on injecte simultanément du GeCl<sub>4</sub> (0,8 cm<sup>3</sup>/mn) et du SiCl<sub>4</sub> (4 cm<sup>3</sup>/mn) et ceci pendant 40 minutes. Puis, on n'injecte plus que SiCl<sub>4</sub> seul (4 cm<sup>3</sup>/mn) pendant 45 minutes. La vitesse de translation du mandrin est de 300 mm/mn et sa vitesse de rotation de 70 tours/mn.

Le four de préchauffage est réglé à 200°C.

Le débit d'oxygène en 1 est de 1 l/mn, celui d'azote en 2 de 1 l/mn, celui d'hydrogène en 3 de 13 l/mn, celui d'azote en 4 de 1 l/mn et celui d'oxygène en 5 de 5,3 l/mn.

Au bout de 85 minutes, on obtient donc un cylindre composite, fait du centre vers la périphérie de silice, de silice dopée à l'oxyde de germanium et de silice, le tout poreux et d'un diamètre d'environ 44 mm. Après avoir procédé à la vitrification de cette structure pour la rendre compacte et transparente comme décrit dans l'exemple 1, on retire la silice centrale par carottage et,

après retrecint du tube ainsi obtenu, on peut tirer une fibre optique de 10 km de long, d'un diamètre de coeur de 50  $\mu\text{m}$ , d'un diamètre extérieur de 100  $\mu\text{m}$  et d'une ouverture numérique de 0,21.

Dans la description qui précède, on a supposé que l'équipe-  
5 ment ne comportait qu'un seul chalumeau. Il est possible de disposer plusieurs chalumeaux en ligne et de recouvrir un mandrin de plus grande longueur que celui décrit dans les exemples.

REVENDICATIONS

1 - Procédé pour la production de préformes de fibres optiques en silice pure et silice mélangée à un ou plusieurs oxydes, par hydrolyse ou oxydation dans une flamme, de composés hydrolysables des métaux correspondant auxdits oxydes, caractérisé en ce qu'on  
5 utilise un chalumeau à cinq tubulures qui permet le décollement de la flamme par rapport au bec, on injecte dans un courant de gaz comprenant au moins de l'oxygène lesdits composés hydrolysables, on alimente les tubulures du chalumeau respectivement par un gaz vecteur comprenant au moins de l'oxygène et chargé desdits  
10 composés hydrolysables, en gaz neutre, en gaz combustible, en gaz neutre et en oxygène, on place une tige-support dans la flamme dudit chalumeau et on applique à ladite tige-support un mouvement de rotation et un mouvement de translation alternatif, l'emploi dudit chalumeau permettant de régler indépendamment le débit des  
15 composés injectés, le débit de gaz, la température de la flamme et sa géométrie.

2 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la préforme fabriquée contient en quantité supérieure à 1 % un des oxydes de la liste suivante :  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  
20  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ .

3 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le chalumeau est utilisé pour vitrifier la préforme fabriquée en prenant comme gaz inerte de l'hélium et en n'injectant plus de composés hydrolysables.

25 4 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la préforme contient deux oxydes de la liste suivante :  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ .

30 5 - Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1, 2 ou 3, caractérisé en ce que la préforme contient trois oxydes de la liste suivante :  $B_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $SnO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ .

6 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on emploie plusieurs chalumeaux disposés en ligne.

35 7 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz vecteur est un mélange d'oxygène et de gaz inerte.

8 - Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que les débits de composés hydrolysables sont tels que la concentration



du dopant dans la préforme fabriquée croît de la périphérie vers le centre de façon quadratique.

- 9 - Equipement pour la mise en oeuvre du procédé suivant la revendication 1, comprenant un chalumeau à cinq tubulures, des
- 5 moyens d'injecter dans un courant de gaz comprenant au moins de 1'oxygène des composés hydrolysables des métaux dont on désire préparer les oxydes en grains, des moyens d'alimenter respectivement les cinq tubulures du chalumeau par ledit courant de gaz, par un gaz neutre, un gaz combustible, un gaz neutre et de 1'oxygène,
- 10 une tige-support et des moyens d'entraîner en rotation et en translation alternative ladite tige-support dans la flamme du chalumeau.

FIG.1

